

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 特 許 公 報 (B 2)

(11)特許番号

第2726729号

(45)発行日 平成10年(1998) 3月11日

(24)登録日 平成9年(1997)12月5日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 3 B 32/00			C 0 3 B 32/00	
			20/00	
C 0 3 C 23/00			C 0 3 C 23/00	

請求項の数9 (全 6 頁)

(21)出願番号 特願平1-509111

(86) (22)出願日 平成1年(1989) 8月17日

(65)公表番号 特表平4-500197

(43)公表日 平成4年(1992) 1月16日

(86)国際出願番号 P C T / G B 8 9 / 0 0 9 6 0

(87)国際公開番号 W O 9 0 / 0 2 1 0 3

(87)国際公開日 平成2年(1990) 3月8日

(31)優先権主張番号 8 8 1 9 6 9 3 . 6

(32)優先日 1988年 8月18日

(33)優先権主張国 イギリス (G B)

(73)特許権者 999999999

ティーエスエル グループ パブリック  
リミティドカンパニー

イギリス国、エヌイー28 6ディー  
ー、タイン アンド ウエア、ウォール  
センド、ビー、オー、ボックス 6

(72)発明者 アレン、ジョセフ イグナチウス ヘン  
リー

イギリス国、ニューキャッスルーアポン  
ータイン エヌイー20 9エムエヌ、ボ  
ンテランド、ノースロード 55

(74)代理人 弁理士 青木 朗 (外4名)

審査官 徳永 英男

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 ガラス状シリカ製品

1

(57)【特許請求の範囲】

【請求項1】物体を1000℃以上の温度に維持しながら、境界面と接触した電極を用いて分極電位を該境界面を通して加えることにより、残留している或る種の不純物イオンの少くとも1部を一方の境界面からその反対側の境界面に移動させ、そして次にその反対側の境界面でガス相に放出させることを含む、相対する境界面を有する溶融石英物体の高純度化方法において、各電極は少なくとも部分的にイオン化されたガス相を通して物体と接触し、ここでのその反対側の境界面のガス相へのイオンの放電は流動しているガス相へであり、また少なくとも電極の一つは物体を加熱するために使用されることを特徴とする方法。

【請求項2】該反対側の境界面での流動しているガス相へのイオンの放電は、100万について0.01重量部を超え

2

ない残余の程度に物体中の銅、リチウム、カリウム、又はナトリウム不純物イオンの濃度を減少するために連続されることを特徴とする請求項1記載の方法。

【請求項3】物体を火炎、アーク、プラズマ又は炉によって1500℃から2100℃の範囲の温度に加熱することを特徴とする請求の範囲第1又は2項記載の方法。

【請求項4】溶融した石英物体はるつぼ、中空のシリダー又は板状であることを特徴とする請求の範囲第1～3項いづれかに記載の方法。

【請求項5】溶融した石英物体は中空のシリンドーであり、そして高純度化は中空シリンドーを通常の再形状化する異った直径又は断面積を有する物体に変形させる請求の範囲第1～3項のいずれかに記載の方法。

【請求項6】前記物体を1500℃から2100℃の温度範囲において少くとも10秒/mmの分極される壁厚に相応する時

間保持し、そして境界面に加えられる実効分極電位は、10V/(mm厚)を越えることを特徴とする請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の方法。

【請求項7】 少くとも1つのガス状電極は金属又は炭素から成る耐火性導体を通して電気回路につながれていることを特徴とする請求の範囲第1～5項のいずれかに記載の方法。

【請求項8】 分極電圧に用いられるガス状電極は、イオン化されたヘリウム、アルゴン、ネオン、クリプトン、キセノン、窒素若しくは水素又は水素、メタン、プロパン、ブタン若しくはアセチレンを燃焼して得られる炎から選ばれたものであることを特徴とする請求の範囲第1～7項のいずれかに記載の方法。

【請求項9】 請求の範囲第1～8項のいずれかに記載の方法によって純度が高められたことを特徴とする熔融石英物体。

【発明の詳細な説明】

#### 技術分野

本発明は、相対する境界面を有する熔融石英物体、例えば、ガラス状シリカの純度を高める方法に関するもので、W0-A-8602919に開示したこの方法は、その物体を1000℃以上の温度に維持しながら、境界面と接触した少なくともその一つの電極を用いてその境界面を通して分極電圧を加えることにより、少くとも残留している或る種の不純物イオンを一方の境界面から反対側の境界面に移し、次いでこの境界面のガス相に放出させることを含むものである。

本発明は特に電氣的精製方法及びこの方法によって精製された製品に関するものである。

#### 背景技術

高純度のガラス状シリカ（熔融石英）製品は、通常天然石英の結晶から注意深く精製して得た粉末を火炎又は電氣的熔融の処理を行って製造される。例えば、半導体製造業及び光学繊維製造業のような或る種の工業では、残留不純物について敏感に注意がはらわれるようになり、純度の基準は、時として、通常の化学的及び物理的精製技術によっては達成される以上のことが要求される。合成石英又は非晶シリカ粉末から得られた製品には、出発原料に由来するか又は製造工程において偶然に汚染として導入され、アルカリイオンが望ましくない濃度で存在する場合もある。

或る種の可動性金属イオンの不純物、特にリチウム、ナトリウム、カリウムの如きアルカリ金属のイオン及び銅イオンを非常に低い水準におさえるために、加熱した石英物品の壁面に分極電圧を適用することが提案されている（W0-A-8602919及び特開昭59-169956参照）。これは、不純物イオンを一方の壁面から離れて、そして反対側の壁面に移動させることができる。次いで製品は、依然として分極電圧をかけながら、周囲温度にまで冷却されるので、このような場合、陰極壁面の近くに集まった

不純物は、より高純度になったガラス状石英の部分を残して、表面の薄い層を機械的手段又はエッチングの方法によって取り除くことになる。

上述したW0-A-8602919には一つの例として、グラファイト製造のモールド上にガラス状石英のるつぼをかぶせ、そして酸素-プロパンバーナーで加熱しながら、るつぼをゆっくりと回転させる方法が記載されている。4.5KVの電圧を、陰極として働くモールド及び陽極としてのバーナー火炎にかけた。るつぼの内部層にはアルカリ金属イオンのかなりの減少が認められた。しかし、るつぼからガス火炎に電解されたイオンが放出されるために、火炎の中に少し着色が認められるが、相当量のアルカリ金属がガラスの外層部に残る。

本発明は、先行技術より進歩したもので、そして種々の用途があるが、特に熔融石英のチューブ、るつぼ及び他の中空容器の製造に適している。

本発明の方法は、完成チューブ又は完成中空容器に、あるいはチューブの引き抜き工程で若しくは中空容器の製造工程で、あるいは製造工程中及び製造工程後の両方に適用されることが可能である。

#### 発明の概要

本発明によると、相対する境界面を有する熔融石英体の純度を高める上記の如き方法は、各電極は少くとも部分的にイオン化されたガス相を通して物体と接触し、ここでの反対側の境界面のガス相へのイオンの放電は流動しているガス相へでありまた少なくとも電極の一つは物体を加熱するために使用されることを特徴とする。

好ましくは、該反対側の境界面での流動しているガス相へのイオンの放電は、100万について0.01重量部を超えない残余の程度に物体中の銅、リチウム、カリウム又はナトリウムの不純物イオンを減少するために連続される。

従来の電解に用いられる一方の又は両方の電極は、熔融石英の表面と固体の状態で接触して使用されていたが、今回、陽極及び陰極の両方の石英に接する部として高温導電性ガス流を用い、接触手段を用いず多量の加熱熔融石英物体を、例えばチューブの如きを、高純度化することが可能であるということを見い出した。このことは、固体が高温チューブと接触すると歓迎できない汚染又は表面のひずみを起す原因になるのに対し、繊維状光学製品用のチューブの高純度化において、特に重要である。

更には、陰極又はマイナス電極の物体に接する部として加熱された導電性ガス流が用いられ、そして熔融石英物体の陰極表面が清浄ガスの流れの中で十分に高い温度に維持されることによって、陰極表面に集まるであろう可動性不純物陽イオンを、広範囲に揮発させることが可能であることを見い出した。

本発明の方法は1000℃の温度において熔融石英体を処理することができるが、より高い温度、好ましくは1500

℃から2100℃の温度範囲ではますます敏速に遂行される。不純物イオンの反対境界面への移動の速度は、適用される極電圧によるが、境界面の厚さに対して少くとも10V/mmの電位差が最小限の実用的な電位差と考えられる。

ガラス状シリカ中の周知の可動性不純物は、アルカリ金属及び銅のイオンであって、これらは実質的に熔融石英製品から、いずれかの表面をいかなる固体とも接触する必要なく除くことができる。

EP-A-0237431には、フロート炉においてガラス板の表面電解する方法及びその装置が記載されているが、しかし電極は電解されるガラスを加熱するために使用されていない。

#### 図面の簡単な説明

第1図は熔融石英チューブの純度を高めるための、本発明を実施に必要な装置の態様であって、要部切断側面図である。

第2図は熔融石英のチューブ状物品の純度を高めるための、本発明を実施するに必要な装置の他の1つの態様であって、切断側面図である。

第3図は熔融石英るつぼの純度を高めるための、本発明を実施するに必要な装置の更なる1つの態様であって、切断側面図である。

#### 好ましい態様の説明

本発明の熔融石英体の高純度化のための種々の方法を次の例において明らかにするが、添付図面を参照して読まれない。

#### 例1 (第1図参照)

外径25mmそして内径19mmの熔融石英のチューブ(10)を、ガラス細工用施盤のチャック(11)、(12)で固定した。例えばタングステン又はモリブデンのワイヤー(13)をチューブの穴に通し、そしてチューブ軸に沿ってスプリング(14)で多少引張りながら保持した。ガスの継手(15)及びシール部をチューブの穴に装着したので、チューブ(10)を旋盤で回転させながらチューブを通してアルゴンガス(流量5L/min)を流すことができた。

チューブを回転させながら、ガスの流れ及びチューブの軸方向に沿って動くバーナーによって規定された1600℃という温度に、酸素-水素用金属バーナー(16)(例えば、半回転式バーナー)を用いて加熱した。

バーナーをチューブに沿って50mm/minの割合で動かしながら、グラファイトブラシ(17)を通して陽極(プラス電極)としてのワイヤー(13)及び陰極(マイナス電極)としての金属バーナー(16)の間に3.5KVの電圧をかけた。加熱帯のワイヤー(13)の周辺のチューブの穴の中にコロナ放電が認められた。チューブ内のアルゴン流は、ワイヤー(13)を保護すると共に、電解流(50mA)の導電軌道にもなる。

電圧をかけると、バーナー火炎の中に明るいオレンジ

色のグローが認められ、このことはチューブの外表面と導電性ガスの電氣的接触が行われていることを示している。可動性の金属不純物イオンは、かくして熔融石英を通しチューブの外部壁面を拡散し、そしてチューブの外表面で火炎の影響の及ぶ部分では、加熱ガスによって不純物イオンの蒸発が促進される。

上記処理により、下記分析結果(重量ppm)に示されたように、可動性金属イオンであるリチウム、ナトリウム、カリウム及び銅についてのチューブ物質の純度を実質的に上げることができた。

処理前の代表的チューブ		処理後の同様なチューブ
Li	0.34	<0.01
Na	0.45	<0.01
K	0.11	<0.01
Cu	0.01	<0.01

#### 例2 (第2図参照)

壁厚45mmの熔融石英の中空シリンダー状インゴット(20)を、通常環状のインゴットをチューブにするような方法を用いて、2100℃の温度で操作し、高温グラファイト炉(21)を通して下に引いた。

炉の内部(22)は窒素ガスで清浄され、そしてこのガスはインゴットを囲んでインゴットとグラファイト炉の間にガス状導電軌道を操作した。

下に引いていく工程で、グラファイトボビン(23)は、炉の加熱帯域を通して環状インゴット(20)の軸線に沿って、グラファイトコード(24)上を下方に下がっていく。グラファイト部分を保護するため及び電解電流に導電軌道を作るために、インゴット内部はアルゴン雰囲気中に保たれる。

陽極としてのグラファイトコード(24)と陰極としてのグラファイト炉(21)の間に1000Vの電圧がかけられ、そして0.6アンペアの電流が流された。

次の分析表でも明らかなように、上述した引き出し方法の工程で熔融石英の電解精製が生じていることが知られる。

電解電流なしのチューブ		電解純化後のチューブ
Li	0.4	<0.01
Na	0.54	<0.01
K	0.20	<0.01

当業者にとって上述の方法を変形して用いることは、極めて明らかであろう。

装置内での電解精製は、熱源としてバーナー若しくはプラズマトーチ(torch)を用いるか、又はガス状電極を用いて行なうかあるいはまたチューブの一部又は全体を取り囲くグラファイト炉若しくは同様な外部炉(external furnace)のいずれかを用いることができる。

内部電極は、小さな内部バーナー若しくはプラズマジェットに代えることができ、又は導電のための別の手段

に代えることができ、そして系の電氣的極性は望むならば逆にしても良い。

熔融石英のより大きいインゴットからより小さなサイズの生成物に引き出していく工程での電解精製の利用は、別の陽極／陰極構成によって行うことができ、また炉も火炎若しくはプラズマ熱源／電極によって置き換えたり又は補充したりすることもできる。

再度、系の極性も望むなら逆にすることも可能である。

### 例 3 (第 3 図参照)

壁厚 9mm の熔融石英るつぼ (30) を裏返にして、そして中空高純度グラファイトの内部モールド (31) と接触しないようにしてその上に置いた。モールド (31) とるつぼ (30) の内面との間は一様に約 5mm である。

るつぼとグラファイトは、燃料ガス及び酸素が供給される水冷設備を有する金属バーナー (34) によって創出されるリボン火炎 (33) の列の下でゆっくりと回転され、そしてるつぼ (30) は約 1500°C の温度に加熱された。バーナー (34) とモールド (31) との間に 2KV の電圧をかけ、かくすることによってグラファイトモールド (31) は電解電流の陽極を形成し、金属バーナー (34) 及び配列した火炎 (33) は陰極を形成した。電流 160mA が流れ、そして火炎は明るい白熱のオレンジ色に見えた。

モールド (31) の内部 (35) は、保護雰囲気にするためアルゴンで充満した。

この処理を行った後、るつぼ (30) は次に示す表に見られるごとく、アルカリ成分が実質的に減少したことがわかる。

処理前の代表的るつぼ		処理後の同様のるつぼ
Li	0.4	<0.01
Na	0.3	<0.01
K	0.6	0.01
Cu	0.02	<0.01

ここで示した例は電解精製の効能を明らかにしたものの

で、石英への両者の陽極及び陰極接続はガス状であって、可動性金属イオンの不純物は陰極表面で蒸発される。

本発明方法は、便利には大気圧において行われるが、しかしより高い又はより低い気圧において行うことも可能である。アルゴンは電解処理される中空チューブ又はインゴットの内部で用いられる場合には便利な導電ガスであり、他のガスも、操作に適した温度及び圧力条件のもとでは好ましい導電軌道をもたらすかぎり用いることができる。

原則的には、いかなるガスもガス状電極に使うこともできるが、しかし簡単に使えて危険でなく、そして系の中に在する他の成分と有害な反応を起さないガスを用いることが好ましい。

窒素又は水素の如き、いわゆる不活性ガスが丁度よい具合に用いることができる。

他のガス及びその混合体も、また使用することができる。

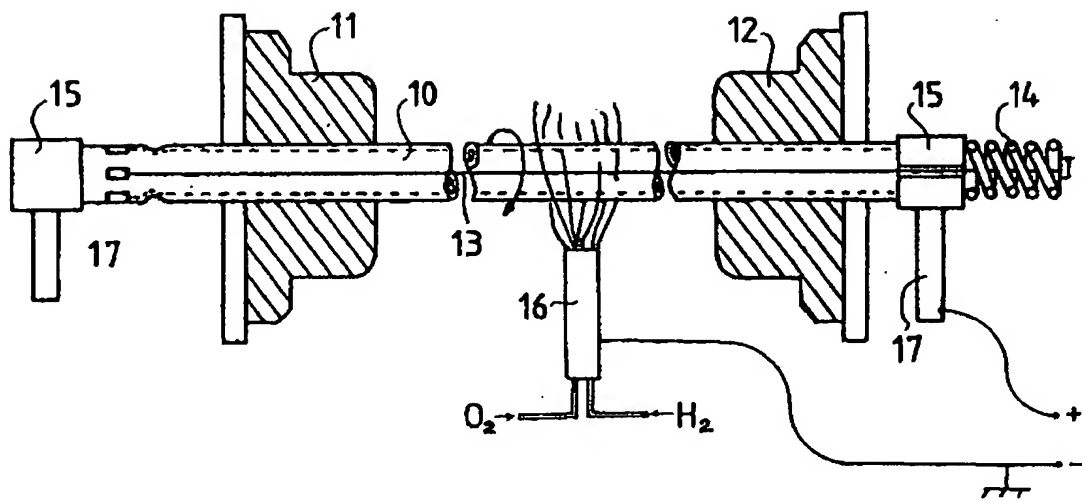
上に述べたように、燃焼火炎は系の中で 1 種又は両者の電極として作用する導電ガス源として有用である。

このような燃焼火炎は、代表的には適当な燃料ガス—酸化体の組み合わせによって用意できる。燃料ガスの水素、メタン、エタン、プロパン、ブタン若しくはアセチレンの 1 種又はそれ以上を空气中、好ましくは酸素中で燃焼が本発明において好都合に利用される。

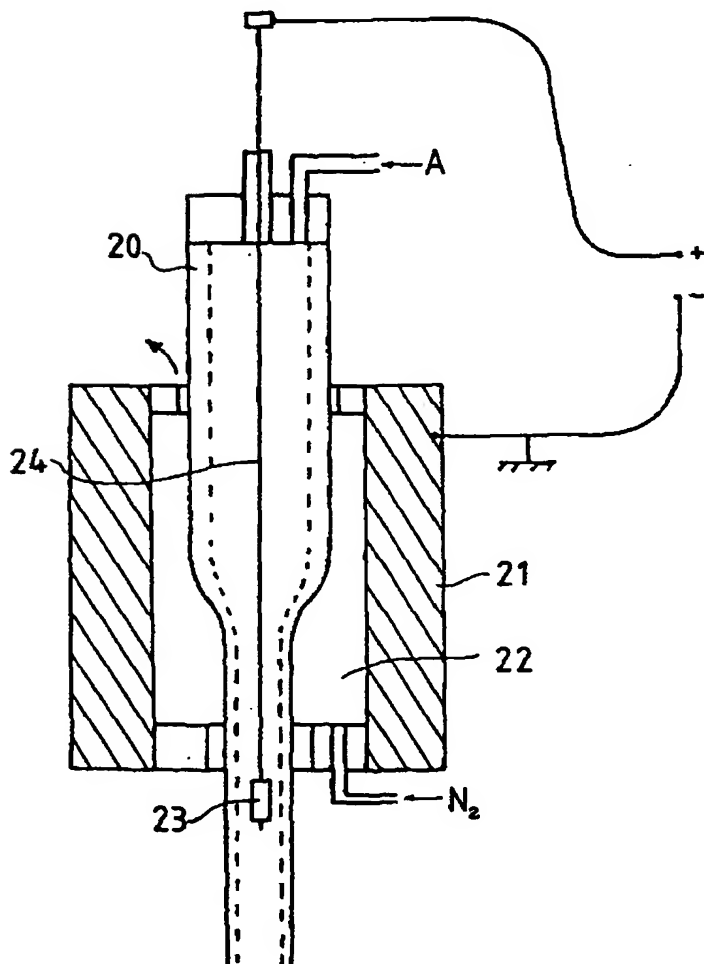
電解電流の放射状の流れ、そしてそれ故イオンの拡散が明らかに好ましいが、しかし精製される物品の幾何学的形態により、必要なら電極及び加工物のその他の幾何学的配置が考慮される。

特に興味を有する配置は、石英ガラス板のそれであり、既に述べたような 1 対のガス状電極の間を熔融石英の板を動かすことによって、少なくともその板の中央領域を電解精製することが可能である。例えば、1 対のオキシ—水素バーナーを用い両者で板を加熱し、そして必要な導電ガス流を作ることである。

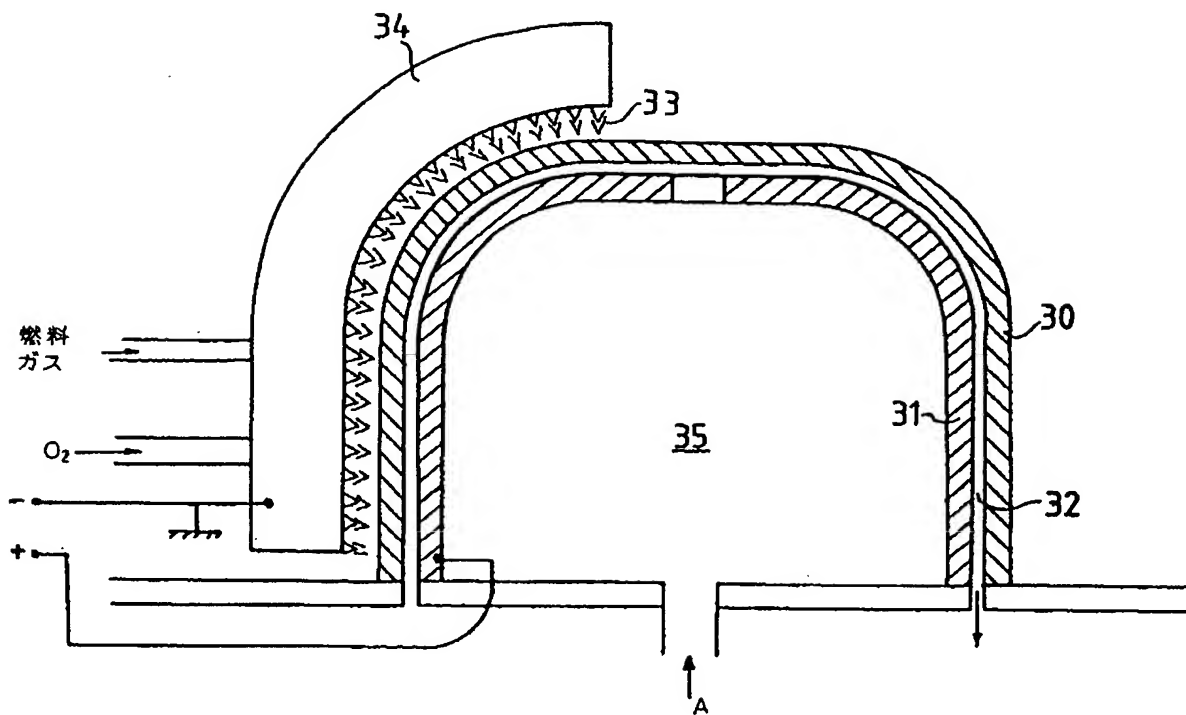
【第 1 図】



【第 2 図】



【第3図】



フロントページの続き

(72)発明者    セイス, イアン    ジョージ  
 イギリス国, ノースアンバーランド    エ  
 ヌヌイ-43    7エヌエックス, ストックフ  
 ィールド, クラブツリーロード    21

(72)発明者    ウィンターバーン, ジョン    アレクサン  
 ダー  
 イギリス国, エヌヌイ-30    3ビーイー,  
 ノース    シールズ, タインマウス, エル  
 スメアー    ガーデンス    7

(56)参考文献    特開    昭62-501067 (J P, A)  
 特開    昭59-169956 (J P, A)